



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08020690 A**(43) Date of publication of application: **23 . 01 . 96**

(51) Int. Cl

C08L 23/12
C08L 23/12
C08K 3/00
C08L 53/00
/(C08L 23/12 , C08L 53:02 , C08L 23:04)

(21) Application number: **06330933**(22) Date of filing: **09 . 12 . 94**(30) Priority: **06 . 05 . 94 JP 06116031**(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**(72) Inventor: **OGAWA TOKUJI**
TAKEYAMA HIDENOBU(54) **POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITE COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a, polypropylene resin composite composition, consisting essentially of a highly fluid and highly crystalline polypropylene resin, excellent in balance among physical properties such as injection molding processability, rigidity, impact resistance and a low brittle temperature and well utilizable as large-sized thin-wall parts.

CONSTITUTION: This polypropylene resin composite composition comprises [A] 50-90 pts.wt. highly crystalline PP having 10-150g/10min melt flow rate (MFR)

and \approx 50% content of a part insoluble in 1,2,4-trichlorobenzene (TCB) at 120°C or an E-P block copolymer having <4wt.% ethylene content, [B] 5-25 pts.wt. elastomer component comprising the following components (a) and (b) and/or (c) at (40/60) to (80/20) ratio thereof: (a) a hydrogenated block copolymer comprising a vinyl aromatic polymer block A and a polymer block B in which the unsaturation in a nonconjugated diene compound part is hydrogenated; (b) a high-density PE and (c) an ethylene-butene-1 copolymer, and [C] 5-25 pts.wt. granular or platy inorganic filler. The dispersed form of the elastomer component is fine and a two-phase structure is formed.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-20690

(43) 公開日 平成8年(1996) 1月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/12	LCN			
	LCD			
C 0 8 K 3/00	KDY			
C 0 8 L 53/00	LLY			
// (C 0 8 L 23/12				

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-330933

(22) 出願日 平成6年(1994)12月9日

(31) 優先権主張番号 特願平6-116031

(32) 優先日 平6(1994)5月6日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 小川 徳治

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 竹山 英伸

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 野崎 鏡也

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン樹脂複合組成物

(57) 【要約】

【目的】 高流動性の高結晶性ポリプロピレン樹脂を主成分とし、特に射出成形加工性、剛性、耐衝撃性、脆化温度が低い等の物性バランスに優れた大型薄肉部品に良好に利用できるポリプロピレン樹脂複合組成物。

【構成】 [イ] 成分: MFRが10~150g/10分、120℃TCB不溶分50%以上の高結晶性PP又はエチレン4wt%未満のE-Pブロック共重合体が50~90重量部、[ロ] 成分: (a) と (b) 及び/又は (c) からなるエラストマーで、その比率が40/60~80/20、(a) 成分は、ビニル芳香族重合体ブロックAと共役ジエン化合物部分の不飽和が水素添加された重合体ブロックBとからなる水素添加ブロック共重合体、(b) 成分は、高密度PE、(c) 成分は、エチレン・ブテン-1共重合体でエラストマー成分を5~25重量部、[ハ] 成分: 粒状又は板状の無機充填剤を5~25重量部からなり、エラストマー成分の分散形態が微細で2相構造を形成することを特徴とするポリプロピレン樹脂複合組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 [イ] メルトフローレートが10～150 g/10分、120℃における1, 2, 4-トリクロロベンゼン不溶分の重量割合が50%以上の高結晶性ポリプロピレン単独重合体もしくはエチレン含有量4重量%未満のエチレン-プロピレンブロック共重合体を50～90重量部、[ロ] (a) と (b) 及び/又は (c) 成分から構成されるエラストマーで、(a) 成分は、少なくとも1個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAと共役ジエン化合物部分の不飽和が20%を越えない程度にまで水素添加された少なくとも1個のオレフィン化合物を主体とする重合体ブロックBとからなりビニル芳香族化合物の含有量が10%以上30%未満、メルトフローレートが使用する高結晶性ポリプロピレン樹脂の1/10以上乃至同等以下の水素添加ブロック共重合体、(b) 成分は、密度が0.96 g/cm³以上、メルトフローレートが使用する高結晶性ポリプロピレン樹脂の1/3乃至5倍の高密度ポリエチレン、

(c) 成分は、使用する高結晶性ポリプロピレン樹脂の1/20以上乃至同等以下のメルトフローレートを有するエチレン・ブテン-1共重合体で、これら (a) と

(b) 及び/又は (c) の配合比率は40/60～80/20重量%の範囲のエラストマーを5～25重量部、

[ハ] 粒状又は板状の無機充填剤を5～25重量部からなり、高結晶性ポリプロピレン樹脂のポリプロピレン単独成分の連続相中に分散するエラストマー凝集分散相は、内側にポリエチレン又はポリエチレンとエチレン・ポリプロピレン共重合体の混和状態、もしくはエチレン・ブテン-1共重合体又はエチレン・ブテン-1共重合体とエチレン・プロピレン共重合体の相溶状態で、外側に上記 (a) 成分である水素添加ブロック共重合体となる2相構造を形成することを特徴とするポリプロピレン樹脂複合組成物。

【請求項2】 エラストマー凝集分散相は、粒子状で平均粒子径を0.1～1 μmに微細分散し、更にその平均粒子径と2相構造を形成する外側の水素添加ブロック共重合体の厚みとの比率(膜厚比)が10～30%であることを特徴とする請求項1記載のポリプロピレン樹脂複合組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリプロピレン樹脂複合組成物に関し、更に詳しくは、高結晶性ポリプロピレン樹脂を主成分とし、特に射出成形加工性、剛性、耐衝撃性、脆化温度が低い等の物性バランスに優れており、家電機器部品、建材、工業部品等の大型成形品に良好に利用できるポリプロピレン樹脂複合組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリプロピレン樹脂複合組成物は、デザインの自由度、軽量化、リサイクル性等の観点から、家

電機器部品、建材、工業部品等の素材に広く使用されている。各種製品の機能性の追求、経済性の追求から製品の大型化、薄肉化が進み射出成形加工性、剛性、耐衝撃性の物性に優れた高流動性のポリプロピレン樹脂複合組成物が要望されている。

【0003】 ポリプロピレン樹脂の耐衝撃性を改良する方法として、ポリプロピレン樹脂に無定型エチレン・プロピレン共重合体や水素添加ブロック共重合体等の熱可塑性エラストマーをブレンドしたポリプロピレン樹脂組成物等が多く提案されている。例えば、このような技術としては、特開昭58-17139号、特開昭58-206644号、特開昭61-34048号、特開平1-268739号公報等が挙げられる。しかしながら、これら提案組成物は、エラストマーの配合量が少ない場合、剛性と耐衝撃性の物性バランスが不十分で引張伸びも低く、高速衝撃性に劣る。或いは、水素添加ブロック共重合体や軟化剤を多量に含有するエラストマー組成では剛性が低く、大型成形品に不適である。

【0004】 特開昭57-73034号、特開昭61-276840号公報等には、結晶性プロピレン重合体にエチレン重合体とゴム状成分とを配合する組成物、或いは、エチレン・ポリプロピレン共重合体にゴム状成分、フィラー、場合によりエチレン重合体を配合する組成物で物性バランスと成形加工性に良好な組成物が示されている。

【0005】 ゴム状成分に用いる無定型エチレン-プロピレン共重合体は、その配合量が比較的多く、剛性の低下、或いは流動性の低下から大型薄肉成形に難点がある。また、特開昭63-156842号公報等には、高結晶性ポリプロピレン単独重合体に、スチレン-エチレン・ブチレン-スチレンブロック共重合体もしくはスチレン-エチレン・プロピレンブロック共重合体、及びエチレン・プロピレン系共重合体ゴムもしくはポリエチレンを配合する組成物が示されているが、必ずしも剛性と耐衝撃性等のバランスを満足していない。ポリプロピレン樹脂の優れた剛性を保持しながら耐衝撃性を改良した脆化温度の低い大型薄肉成形のできる組成物が得られていないのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者等は、先に剛性、耐衝撃性のバランス向上にエラストマーの分散状態が大きく依存することを見出し特許出願をした(特願平5-148273)。更に、ポリプロピレン樹脂の剛性の低下が小さく、且つ耐衝撃性改良効果の高いエラストマー成分とその分散性を解決課題として鋭意研究した。その結果、高結晶性ポリプロピレン樹脂に水素添加ブロック共重合体と高密度ポリエチレン、及び/又はエチレン・ブテン-1共重合体を特定の配合比率でエラストマー成分とし、高結晶性ポリプロピレン樹脂のプロピレン単独成分の連続相中に分散するエラストマー凝集相が粒

状で微細な分散状態と成し、更に内側に高密度ポリエチレン及び／又はエチレン・ブテン-1共重合体、外側に水素添加ブロック共重合体となる2相構造を形成させることにより、剛性、耐衝撃性が飛躍的に向上し脆化温度が低下することを見出し、本発明を完成した。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、

【イ】メルトフローレートが10~150g/10分、120℃における1, 2, 4-トリクロロベンゼン不溶分の重量割合が50%以上の高結晶性ポリプロピレン単

独重合体もしくはエチレン含有量4重量%未満のエチレン-プロピレンブロック共重合体を50~90重量部、
 【ロ】(a)と(b)及び／又は(c)成分から構成するエラストマーで、(a)成分は、少なくとも1個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAと共役ジエン化合物部分の不飽和が20%を越えない程度にまで水素添加された少なくとも1個のオレフィン化合物を主体とする重合体ブロックBとからなりビニル芳香族化合物の含有量が10%以上30%未満、メルトフローレートが使用する高結晶性ポリプロピレン樹脂の1/10以上乃至同等以下の水素添加ブロック共重合体、(b)成分は、密度が0.96g/cm³以上、メルトフローレートが使用する高結晶性ポリプロピレン樹脂の1/3乃至5倍の高密度ポリエチレン、(c)成分は、使用する高結晶性ポリプロピレン樹脂の1/20以上乃至同等以下のメルトフローレートを有するエチレン・ブテン-1共重合体で、これら(a)と(b)及び／又は(c)の配合比率は40/60~80/20重量%の範囲のエラストマー成分を5~25重量部、
 【ハ】粒状又は板状の無機充填剤を5~25重量部からなり、高結晶性ポリプロピレン樹脂のポリプロピレン単独成分の連続相中に分散するエラストマー凝集分散相が、内側にポリエチレン或いはポリエチレンとエチレン・ポリプロピレン共重合体の混和状態、又はエチレン・ブテン-1共重合体或いはエチレン・ブテン-1共重合体とエチレン・プロピレン共重合体の相溶状態で、外側に上記(a)成分である水素添加ブロック共重合体となる2相構造を形成し、このエラストマー凝集分散相が、粒子状で平均粒子径を0.1~1μmに微細分散し、更にその平均粒子径と2相構造を形成する外側の水素添加ブロック共重合体の厚みとの比率(膜厚比)が10~30%であることを特徴するポリプロピレン樹脂複合組成物を提供するものである。

【0008】本発明で用いる高結晶性ポリプロピレン樹脂は、高立体規則性触媒の存在下に多段で重合させることによって得られ、メルトフローレート(以下、本発明ではMFRと記載)が10~150g/10分、120℃における1, 2, 4-トリクロロベンゼン(以下、本発明ではTCBと記載)不溶分の重量割合が50%以上の高結晶性ポリプロピレン単独重合体もしくはエチレン

含有量4重量%未満のエチレン-プロピレンブロック共重合体である。かかる高結晶性ポリプロピレン樹脂は、例えば特開平5-65321号公報に開示された方法により製造することができる。

【0009】エチレン含有量が4重量%以上となると、エラストマー凝集分散相が微細な粒状に分散しないために、剛性及び成形品の表面硬度が大きく低下し、本発明の効果が得られない。また、MFRが10g/10分未満では、流動性に劣り射出成形の際の流動距離が短く、成形品の外観、射出成形加工性が悪く薄肉成形が困難である。MFRが150g/10分を越える場合には、衝撃強度が低下し好ましくない。最も好ましいMFRは、20~100g/10分の範囲である。更にTCBにて分別を行った際、30℃におけるTCB可溶分の重量割合が10%以下で、且つ120℃におけるTCB不溶分が50%以上にあることが必要である。

【0010】ここで、本発明で用いたTCBによる分別は、L. Wildらが*Polymer Preprints Am. Chem. Soc.*, 18, 182 (1977)の中で直鎖状低密度ポリエチレンの分別に用いる昇温溶出分別法に準拠して行った。即ち、所定量のポリプロピレン樹脂と酸化防止剤をTCBに加熱溶解し、この溶液を海砂を満たし160℃の温度に保たれたステンレス製カラム中に充填した後、室温までカラムの温度を下げて、ポリプロピレン樹脂を結晶化させる。このカラムを再度30℃まで昇温した後、カラムに接続された配管より30℃に温められたTCBを流入して可溶分を取り出す。

【0011】この可溶分をTCB溶液にメチルアルコールを追添し、可溶物を再沈降させ、分別濾過、乾燥して30℃における可溶分を得る。更に、120℃におけるTCB不溶分は、30℃の場合と同様に、120℃でのTCB可溶分を取り出した後、カラムの温度を160℃まで昇温し、以下同様にして得ることができる。30℃におけるTCB可溶分は、実質的に非晶質であり10%を越える場合は剛性に劣り、好ましくは7%以下である。120℃におけるTCB不溶分は、特に高結晶性な部分であり、50%以下では剛性、耐熱変形性に劣り、好ましくは55%以上である。

【0012】本発明のポリプロピレン樹脂複合組成物の剛性、耐熱性を一層向上させるためには、【イ】成分中のプロピレン単独重合体中のアイソタクチックペンタッド分率の高いことが好ましく、0.950以上が推奨される。アイソタクチックペンタッド分率とは、A. Zambelliらによって*Macromolecules*, 6, 925 (1973)に発表されている方法、すなわち¹³C-NMRを使用して測定される結晶性ポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチック連鎖、すなわちプロピレンモノマー単位が5個連続してメソ結合した連鎖の中心にあるプロピレンモノマー

単位の分率である。但し、NMR吸収ピークの帰属については、Macromolecules, 8, 687 (1975) によった。

【0013】本発明で用いる水素添加ブロック共重合体は、少なくとも1個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAと共役ジエン化合物部分の不飽和が20%を越えない程度にまで水素添加された少なくとも1個のオレフィン化合物を主体とする重合体ブロックBとからなりビニル芳香族化合物の含有量が10%以上30%未満、230℃におけるMFRが使用する高結晶性ポリプロピレン樹脂と同等以下乃至1/10以上のものである。

【0014】MFRが使用する高結晶性ポリプロピレン樹脂より高い場合には、ポリプロピレン成分中に分散するとき、粒子状に分散せず、水素添加ブロック共重合体が単独で層状の分散状態となり易く、又1/10以下では、熔融時の粘度差が大きく本発明の効果が得られない。

【0015】ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAは、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との重量比が100/0~51/49、好ましくは100/0~70/30の組成範囲からなる重合体ブロックであり、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物が共重合した場合、このブロックにおける共役ジエン化合物の分布はランダム、テーパー（分子鎖に沿ってモノマー成分が増加又は減少するもの）、一部ブロック状又はこれらの任意の組み合わせのいずれであってもよい。

【0016】ここで供するビニル芳香族化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-ターシャリブチルスチレン等のアルキルスチレン、p-メトキシスチレン、ビニルナフタレン等のうちから1種又は2種以上が選ばれ中でもスチレン、p-メチルスチレンが特に好ましい。また、共役ジエン化合物としては、ブタジエン、イソブレン、ビペリレン、メチルペンタジエン、フェニルブタジエン、3,4-ジメチルー1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチルー1,3-オクタジエン等のうちから1種又は2種以上が選ばれ中でもブタジエン及び/又はイソブレンが特に好ましい。

【0017】ビニル芳香族化合物の含有量は、10%以上30%未満であることが必要であり、10%未満では、剛性が低下し、30%を越える場合は、粗大な分散状態となり、衝撃強度が低下する。

【0018】上記ブロック共重合体の製造方法としては、例えば特公昭36-19286号、特公昭43-14979号、特公昭49-36957号公報等に記載された方法が挙げられる。更に、上記のブロック共重合体を公知の方法、例えば特公昭42-8704号、特公昭63-4841号、特公平1-37970号公報に記載された方法で水素添加させる必要がある。水素添加率が

低いとポリプロピレン樹脂との相溶性が不十分となり耐衝撃性に劣り、また混合や成形時の熱劣化を受けやすく好ましくない。水素添加率は、核磁気共鳴装置(NMR)を用いた機器分析により分析できる。

【0019】本発明で用いる高密度ポリエチレンは、密度が0.96 g/cm³以上で、MFRが使用する高結晶性ポリプロピレン樹脂の1/3乃至5倍の流動性の高いものである。密度が0.96 g/cm³以下では、剛性が低下し好ましくない。またMFRが使用する高結晶性ポリプロピレン樹脂の1/3以下では、ポリプロピレン成分中に分散するとき、大粒な粒子の分散状態となり本発明の効果が得られなく、5倍以上では脆くなり耐衝撃性を悪化し好ましくない。好ましくは、密度が0.97 g/cm³以上で、MFRが使用する高結晶性ポリプロピレン樹脂の1/2以上から3倍と流動性の高いものである。

【0020】本発明で用いられるエチレン・ブテン-1共重合体は、エチレンとブテン-1を、通常の触媒いわゆるチーグラナッタ触媒を用いて重合した共重合体であって、共重合体中のブテン-1含量は、赤外線分光法によって測定される値で、15~25重量%、好ましくは17~22重量%。230℃におけるMFRは使用する高結晶性ポリプロピレン樹脂と同等以下乃至1/20以上のものである。MFRが使用する高結晶性ポリプロピレン樹脂より高い場合には、ポリプロピレン成分中に分散するとき、粒子状に分散せず、単独で層状の分散状態となり易く、又1/20以下では、熔融時の粘度差が大きく微細に分散することが困難となり本発明の効果が得られない。共重合体中のブテン-1含量が15重量%未満では、衝撃強度の改良効果が低く、25重量%を越えると剛性、硬度が低下し、剛性、耐衝撃強度のバランスが悪くなる。

【0021】本発明で用いられる粒状又は板状の無機充填剤の具体例としては、タルク、マイカ、クレイ、ワラストナイト、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、ケイソウ土、塩基性硫酸マグネシウム等が挙げられ、これら1種以上を適宜使用することができる。更に、無機充填剤は、各種処理剤で表面処理されても良い。表面処理としては、例えば、シランカップリング剤系、高級脂肪酸塩系、有機チタネート系等の各種処理が挙げられる。

【0022】好ましい無機充填剤としては、平均粒子径が0.3~5 μ mの微粉タルクである。最も好ましいのは、平均粒子径が0.5~2 μ mである。平均粒子径が0.3 μ m以下ではタルクの2次凝集が起り分散性が悪くなり、5 μ mを越えると剛性と衝撃強度が低下する。ここで平均粒子径は、液相沈降方式の光透過法による粒度分布測定装置により測定した粒度の累積分布曲線における50%の点での粒径値である。この無機充填剤は、5~25重量部配合される。好ましくは、7~20重量部であり、25重量部を越えると衝撃強度が低下

し、剛性と衝撃強度のバランスが悪くなり好ましくない。

【0023】本発明の大きな特徴は、特定の高結晶性ポリプロピレン樹脂に配合するエラストマー成分として、水素添加ブロック共重合体と高密度ポリエチレン及び／又はエチレン・ブテン-1共重合体を特定の配合比率で併用し、さらにMFRを限定することにある。すなわち、水素添加ブロック共重合体と高密度ポリエチレン及び／又はエチレン・ブテン-1共重合体を40/60~80/20の配合比率範囲にあり、更にこれらのMFRを相互に適当に限定することにより、高結晶性ポリプロピレン樹脂のポリプロピレン単独相中に分散するエラストマー凝集分散相が2相構造を形成し、且つ粒子状で平均粒子径が1μm以下に微分散していることである。

【0024】水素添加ブロック共重合体は、耐衝撃性改良効果が高いのに対し、ポリプロピレン樹脂の特徴である剛性、硬度の低下が大きい。対して高密度ポリエチレン及び／又はエチレン・ブテン-1共重合体は、耐衝撃性改良効果が低いのに対し、剛性、硬度が高い。これら各々の特徴を引き出すために、2相構造を形成し、且つ微分散化を計ったものである。

【0025】エラストマー成分の水素添加ブロック共重合体と高密度ポリエチレン及び／又はエチレン・ブテン-1共重合体の配合比率が40/60以下では、エラストマー凝集分散相におけるポリエチレン及び／又はエチレン・ブテン-1共重合体相を囲む水素添加ブロック共重合体相の厚みが薄くなり、耐衝撃性の改良効果が低く、80/20以上では、水素添加ブロック共重合体相の厚みが厚くなり剛性が低下し、本発明の水素添加ブロック共重合体と高密度ポリエチレン及び／又はエチレン・ブテン-1共重合体の併用効果が得られない。好ましい配合比率は、50/50~70/30である。

【0026】更に、水素添加ブロック共重合体と高密度ポリエチレン及び／又はエチレン・ブテン-1共重合体の配合比率により、2相構造を形成する外側の水素添加ブロック共重合体部分の膜厚が変化し、エラストマー凝集分散相の平均粒子径の10~30%の厚みを持つ範囲が耐衝撃性の改良に効果的である。最も好ましくは、12~25%である。このエラストマー成分は、5~25重量部配合される。好ましくは7~22重量部であり、5重量部未満では、衝撃強度の改良効果が小さく、25重量部を越えると大きく剛性が低下し、剛性と衝撃強度のバランスが悪く好ましくない。

【0027】本発明でいうエラストマー凝集分散相（ドメイン）の平均粒子径とは、樹脂の超薄切片法による透過型電子顕微鏡写真（拡大率×10000）を撮影して求めた。電子顕微鏡写真に写った分散粒子は完全な円形でないため、画像処理装置（旭化成製：IP-1000）を用い、規定処理の凝集分散相について、その円相当径を求め、その平均値を平均粒子径とした。

【0028】高結晶性ポリプロピレン樹脂のポリプロピレン単独成分の連続相（マトリックス）中に分散するエラストマー凝集分散相が、粒子状で平均粒子径が、0.1~1μmの範囲に微細分散させることにより、剛性と衝撃強度のバランスに優れる。平均粒子径が0.1μm以下及び1μm以上では、物性バランスが悪い。好ましくは、平均粒子径が0.2~0.8μmである。

【0029】更に、2相構造を形成するエラストマー凝集分散相の水素添加ブロック共重合体部分の膜厚は、内側のポリエチレン／又はエチレン・ブテン-1共重合体相の平均粒子径を上記の方法により求め、先に求められるエラストマー凝集分散相の平均粒子径との両者の差をとり1/2倍したものである。本発明の膜厚比は、エラストマー凝集分散相の平均粒子径と2相構造を形成するエラストマー凝集分散相の外側の水素添加ブロック共重合体部分の膜厚との比率である。

【0030】本発明のポリプロピレン樹脂複合組成物の製造方法は、熔融混練法で機械的混練機を用いペレット化する方法により製造することができる。例えば、本発明の樹脂組成物を構成する各成分をヘンシェルミキサー、ブレンダー等で予備混合し、次いで高速2軸押出機にて180~250℃の温度にて熔融混練することが好ましい。また、水素添加ブロック共重合体と高強度ポリエチレン／又はエチレン・ブテン-1共重合体から構成されるエラストマー成分を予備混合に先立って、予め熔融混練して用いても構わない。

【0031】そして、必要に応じて酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、顔料、帯電防止剤、金属劣化防止剤、結晶造核剤、高級脂肪酸塩、難燃剤等の各種添加剤を適宜配合することができる。このようにして得られたポリプロピレン樹脂複合組成物は、射出成形法により種々の大型成形品に用いられる。

【0032】

【実施例】本発明のポリプロピレン樹脂複合組成物を以下に実施例及び比較例を挙げて具体的に説明するが、これら実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例で用いた試験方法は、次の方法によった。

【0033】メルトフローレート（MFR）

ASTM D1238に準拠。温度：230℃、荷重：

2.16kgf

曲げ弾性率

ASTM D790に準拠。

アイゾット衝撃値

ASTM D256に準拠。

脆化温度

ASTM D746に準拠。

【0034】高速面衝撃強度の測定

厚み3mmの射出成形平板を用い、東洋精機（製）落錘グラフィックインパクトテスターB型により、衝撃破壊時の全吸収エネルギーを測定。

衝撃速度：5m/秒、ストライカーの径：1インチ

射出成形加工性の評価

射出成形機に、断面が幅；10mm、厚み：1mmのスパイラルフロー試験用金型を取り付け、樹脂温度、金型温度、出射圧力、出射速度、出射成形時間を同一として樹脂の流動性を比較し、流動距離が大きく薄肉成形品も容易に成形できる場合を優、悪い場合を不良として評価。

【0035】エラストマー凝集分散相の分散状態、平均粒子径及び膜厚の測定

厚み3mmの射出成形平板の中央部分の一部を切出し、四酸化ルテニウムで染色を施した後、超マイクロームを使用して、超薄切片を切出し、透過型電子顕微鏡（日立製）を用い、平均的な凝集分散相のマイクロ構造の電子顕微鏡像を観察し、拡大倍率10000倍で撮影して、視野の大きさ縦220×横180mmの写真を作成した。

【0036】写真には、無機充填剤（例えばタルク）と四酸化ルテニウムで染色されたエラストマー成分が、黒い凝集分散相として写り観察される。タルクは、細長く鱗片状に、そしてエラストマー成分は、粒子状或いは層状等にはほぼ均一に分散した様子が観察される。更に、エラストマー凝集分散相は、内側のポリエチレン及び／又はエチレン・ブテンー1共重合体相が結晶ラメラ又は薄黒く染色され、それを包み囲む様に外側に水素添加ブロック共重合体相が最も黒く染色された2相構造が観察される。電子顕微鏡写真に写った分散粒子は完全な円形でないため、画像処理装置（旭化成製：IP-1000）を用い、凝集分散相の最小除去面積を0.005 μm^2 として画像処理し、その円相当径の平均値を求め、凝集分散相の平均粒子径とした。

【0037】次に、2相構造を形成するエラストマー凝集分散相の外側の水素添加ブロック共重合体部分の膜厚は、内側のポリエチレン及び／又はエチレン・ブテンー1共重合体相の平均粒子径を上記の方法により求め、先*

表 1

試料No	エチレン含有量 (%)	MFR (g/10分)	30℃可溶分 (%)	120℃不溶分 (%)	アイソタクチック ペンタッド 分率 (%) *
A-1	2	25	5	65	0.960
A-2	0	40	3	75	0.963
A-3	2	100	6	65	0.965
A-4	7	25	15	45	0.910
A-5	0	160	6	70	0.966
A-6	0	4	2	75	0.955

*各ポリプロピレン中のプロピレン単位単独重合体部分のアイソタクチックペンタッド分率

【0042】水素添加ブロック共重合体

n-ブチルリチウムを重合触媒とし、シクロヘキサン液中でテトラヒドロフランをビニル含有量調節剤として、スチレンとブタジエンをアニオンブロック共重合するこ

*に求められるエラストマー凝集分散相の平均粒子径との両者の差をとり1/2倍したものである。更に、エラストマー凝集分散相の平均粒子径に対する水素添加ブロック共重合体部分の膜厚の比率を膜厚比とした。

【0038】総合評価

無機充填剤配合量と曲げ弾性率との関係、エラストマー成分配合量とアイゾット値との関係及び成形加工性のバランスを比較し、バランスの良い場合を◎、悪い場合を×として評価した。

10 【0039】実施例1～7、比較例1～11

高結晶性ポリプロピレン樹脂、水素添加ブロック共重合体、高密度ポリエチレン／又はエチレン・ブテンー1共重合体及び無機重点剤を表3、表4に記載する各成分の配合内容の他に、組成物に対し、ペンタエリスリチルテトラキス〔3-（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピネート〕0.3PHR、トリス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト0.2PHR、ステアリン酸マグネシウム0.2PHR、リン酸2，2'-メチレンビス（4，6-ジ-*t*-ブチルフェニル）ナトリウム0.2PHRを添加し、ヘンシェルミキサーにて1分間の予備混合を行い、該混合物を高速2軸混練機を用い、混練温度180℃～200℃で押出し、ペレット状の樹脂組成物を得た。得られたペレットを射出成形にて物性試験用試験片に成形し、各種の物性測定を実施し、その結果を表3、表4にまとめて示す。表3、表4に記載する各原料は次のものを用い、配合割合は重量部を示す。

【0040】ポリプロピレン樹脂

特開平5-65321号公報に記載される立体規則性の高い高活性触媒、重合条件を応用して表1に示すA-1～A-6の高結晶性ポリプロピレン樹脂を重合して用いた。

【0041】

【表1】

とにより、表2に示すブロック共重合体を合成した。なお、ポリマー構造はモノマーの仕込み、分子量は触媒量を変化させることによりコントロールした。スチレン含量は、紫外線分光光度計を、ビニル含量は、核磁気共鳴

装置を用いて測定した。

【0043】次に各ブロック共重合体をジープートリルビス(1-シクロペンタジエン)チタニウムとn-ブチルリチウムを水添触媒として、水素圧5kg/cm²、温度50℃で2時間水素添加を行った。ブタジエンブロック部分の二重結合の90%以上は水素添加され、スチ*

*レンブロック部分のベンゼン環は殆ど水添されないで残った。水素添加率は、核磁気共鳴装置を用いて測定した。

【0044】

【表2】

表 2

試料No	ポリマー構造 (注)	スチレン 含量 (%)	ビニル含量 (%)	水素 添加率 (%)	MFR (g/10分)
B-1	S-B-S-B	20	35	98	1
B-2	S-B-S-B	20	35	98	12
B-3	S-B-S-B	20	50	98	60
B-4	S-B-S-B	40	35	98	1

(注) S:スチレン重合体ブロック

B:ブタジエン重合体ブロック

【0045】高密度ポリエチレン

C-1:密度=0.96g/cm³, MFR= 2g/10分

C-2:密度=0.97g/cm³, MFR=20g/10分

C-3:密度=0.97g/cm³, MFR=55g/10分

C-4:密度=0.94g/cm³, MFR=15g/10分

エチレン・ブテン-1共重合体

E-1:ブテン-1含量=20%, MFR= 7g/10分

E-2:ブテン-1含量=17%, MFR=35g/10分

無機充填剤

D-1:浅田製粉(製)MMR、平均粒径1μmのタルク。

【0046】比較例1

実施例4の組成で、ポリプロピレン樹脂にエチレン含有量が7%品を用いると凝集分散相が大きくなり、剛性と耐衝撃性が低い。

【0047】比較例2

実施例4の組成で、ポリプロピレン樹脂をMFRの高いものを用い、更に水素添加ブロック共重合体、高密度ポリエチレンも高流動性に変えた場合、成形性に優れるが脆化温度は高く、耐衝撃性に劣るものである。

【0048】比較例3

実施例4の組成で、ポリプロピレン樹脂をMFRの低いものを用い、更に水素添加ブロック共重合体、高密度ポリエチレンも低流動性に変えた場合、剛性や耐衝撃性の物性に優れるものの、出射成形加工性が悪く、出射成形温度、圧力を高くする必要があり、大型薄肉成形に適さない。

【0049】比較例4

実施例4の組成で、水素添加ブロック共重合体のスチレン含量が40%になると凝集分散相が大きくなり2相構造に成りにくく、物性バランスに劣る。

【0050】比較例5

実施例4の組成で、水素添加ブロック共重合体のMFRがポリプロピレン樹脂より高いものを用いると、凝集分散相が層状となり、物性バランスに劣る。

【0051】比較例6

実施例4の組成で、水素添加ブロック共重合体とポリプロピレン樹脂のMFR比が大きい場合、凝集分散相が2相構造でなく、物性バランスに劣る。

【0052】比較例7

実施例4の組成で、水素添加ブロック共重合体と高密度ポリエチレンの配合比率が約28/72となると水素添加ブロック共重合体の膜厚が薄く、脆化温度は高く、耐衝撃性に劣るものである。

【0053】比較例8

実施例4の組成で、水素添加ブロック共重合体と高密度ポリエチレンの配合比率が約89/11となると水素添加ブロック共重合体の膜厚が厚くなり、剛性に劣る。

【0054】比較例9

実施例4の組成で、高密度ポリエチレンのMFRがポリプロピレン樹脂より低い場合、凝集分散相の平均粒子径が大きくなり、物性バランスに劣る。

【0055】比較例10

実施例4の組成で、高密度ポリエチレンの密度が低い場合、剛性に劣る。

【0056】比較例11

実施例10の組成で、エチレン・ブテン-1共重合体のMFRがポリプロピレン樹脂より高いものを用いると、凝集分散相が層状となり、物性バランスに劣るものであった。

【0057】

【表3】

表 3

実 施 例			1	2	3	4	5	6	7	
配 合 組 成 内 容	高 結 晶 性 ポリプロピレン樹脂	A-1	82		63	63	63		60	
		A-2		63						
		A-3						59		
	エ ラ ス ト マ ー	水素添加ブロック 共 重 合 体	B-1			12				
			B-2	5	14		12	10		13
			B-3						14	
	高密度ポリエチレン	C-2	3	8	5	6	8		—	
		C-3						8		
		C-4								
	エチレン・ ブテン-1共重合体	E-1	—	—	—	—	—	—	7	
		E-2								
	無 機 充 填 剤		D-1	10	15	19	19	19	19	20
凝集分散平均粒子径		μm	0.3	0.4	0.5	0.3	0.4	0.6	0.8	
膜 厚 比		%	18	20	23	20	15	20	23	
曲 げ 弾 性 率		MPa	2550	2800	2600	2500	2600	2600	2600	
アイゾット衝撃値		J/m	110	100	450	300	200	450	310	
脆 化 温	度	℃	5	8	-3	-2	0	-2	-2	
高速面衝撃強度	23℃	J	25	25	30	30	25	28	30	
	-30℃	J	21	20	25	25	21	22	25	
射 出 成 形 加 工 性		—	優	優	優	優	優	優	優	
総 合 評 価 結 果			◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	

【0058】

【表4】

表 4

比 較 例			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
配合組成内容	高 結 晶 性 ポリプロピレン樹脂	A-1				63	63	63	63	63	63	63	60	
		A-4	63											
		A-5		63										
		A-6			63									
	エラストマー	水素添加ブロック 共 重 合 体	B-1			12			12					
			B-2	12						5	16	12	12	13
			B-3		12			12						
			B-4				12							
	高 密 度 ポリエチレン	C-1									6			
		C-2	6		6	6	6	13	2					
		C-3		6										
		C-4										6		
	エチレン・ ブテン-1 共重合体	E-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		E-2											7	
	無 機 充 填 剤		D-1	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	20
凝集分散平均粒子径		μm	2.0	1.0	0.4	1.4	層 状	1.8	0.3	0.6	2.0	0.5	層状	
膜 厚 比		%	10	17	20			8	42	20	22	-		
曲 げ 弾 性 率		MPa	1700	2200	2400	2200	2300	2200	3100	1800	2000	1800	2000	
アイゾット衝撃値		J/m	>500	70	>500	150	>500	>500	75	450	150	450	>500	
脆 化 温 度		℃	-10	25	-5	5	15	-5	25	0	10	0	5	
高速面衝撃強度	23℃	J	26	15	30	20	20	20	15	20	25	25	30	
	-30℃	J	15	6	25	10	15	15	5	10	10	20	22	
射 出 成 形 加 工 性		-	優	優	不 良	優	優	優	優	優	優	優	優	
総 合 評 価 結 果			×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	

【0059】

【発明の効果】本発明は、高流動性の高結晶性ポリプロピレン樹脂に特定のMFRをもつ水素添加ブロック共重合体と高密度ポリエチレン及び／又はエチレン・ブテン-1共重合体を特定の配合比率で併用配合したエラスト

マー成分と無機充填剤を配合することにより、ポリプロピレン樹脂のポリプロピレン単独成分の連続相中に分散するエラストマー凝集分散相が2相構造を形成し、且つ粒子状で微細に分散させることができ、高い物性バランスを達成し、大型薄肉成形品に好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

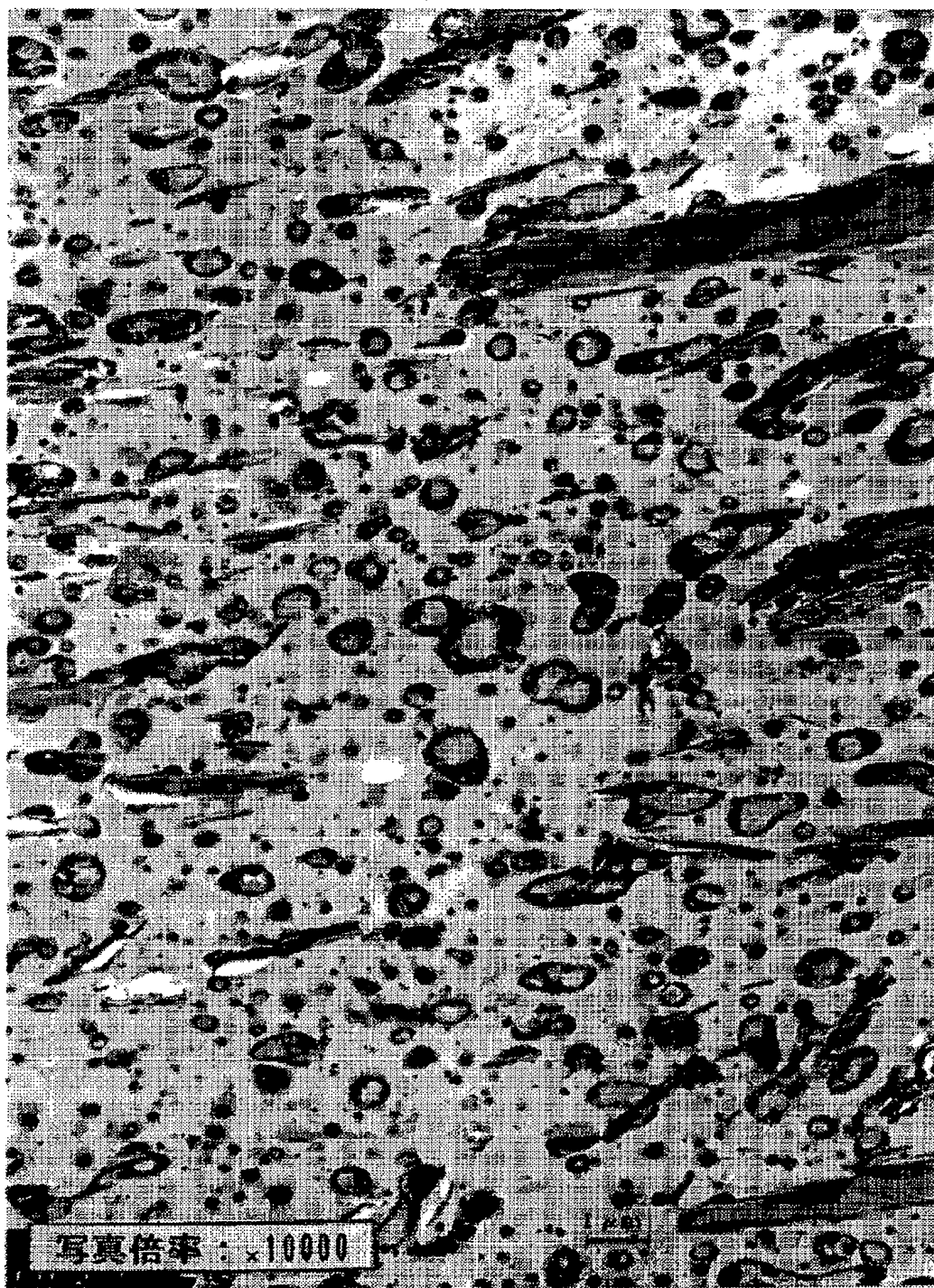
【図 1】 実施例 4 の樹脂複合組成物のエラストマーの分散状態を表す粒子構造の電子顕微鏡写真である。 *

* 【図 2】 図 1 のエラストマーの分散粒子構造の一部拡大写真である。

【図1】

写真

断面代用写真



【図2】

写真

断面代用写真



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C O 8 L 53:02

23:04)